

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ВЫРАЩИВАНИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОД- НИКОВ, ИХ СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАМ

(Изложение материалов лекций)

Д. А. ПЕТРОВ

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ АКАДЕМИИ НАУК, МОСКВА, СССР

(Представлено Z. Gyulai — Поступило 10 января 1958 г.)

Была исследована термическая устойчивость некоторых полупроводников типа  $A^{III}B^V$  —  $AlSb$ ,  $GaSb$ ,  $InSb$  — и  $Ge$  измерением вязкости их расплава. Соответствующие кривые свободной энергии обладают минимумом, который — повидимому свидетельствует об изменении координационного числа, приближаясь таким образом к структуре кристаллической фазы. Даны важнейшие условия монокристаллического роста, на основе которых описан модифицированный вариант метода Чохральского. В конце изложена связь между некоторыми структурно-чувствительными свойствами и структурой монокристаллов.

Получение монокристаллов германия и кремния давно вышло из стен лабораторий- и стало массовым производством в цехах заводов. Сотни монокристаллов этих материалов выпускаются ежедневно для удовлетворения нужд радио- и электротехнической промышленности, транспорта и энергетики. Обеспечение массового производства монокристаллов требует самого тщательного и детального изучения всех сторон этого процесса.

Наиболее распространенным методом получения монокристаллов из этих материалов является метод *Чохральского*.

Этим методом монокристаллы получают кристаллизацией из расплава.

Изучая процесс формирования кристалла и изменения, которые могут наступать в нем при охлаждении его от температуры образования, кристаллофизик или металлург не может ограничиваться изучением структуры и свойств самого кристалла и их изменениями под влиянием внутренних и внешних факторов. В исследование неизбежно вовлекается также расплав, из которого формируется кристалл. От структуры и свойств расплава существенным образом зависят свойства и структура кристалла.

Еще более это относится к области исследования монокристаллов химических соединений — полупроводников, в первую очередь класса  $A^{III}B^V$ , которые в ближайшем будущем будут играть неменьшую роль в полупроводниковой технике, чем сегодня монокристаллы германия и кремния.

Вопросы термической устойчивости химических соединений — полупроводников — в расплавленном состоянии оказываются существенными для ряда соединений при решении проблемы получения их монокристаллов. Как раз, повидимому, один из наиболее интересных соединений этого класса

— GaAs и InP сильно диссоциируют с образованием элементарных веществ еще до перехода в жидкое состояние. С синтезом соединений из элементов также связан ряд вопросов, которые подлежат изучению.

Занимаясь исследованием процессов получения монокристаллов полупроводников, мы уделяем некоторое внимание исследованию также этих вопросов, и я хотел бы вначале изложить кратко результаты этих исследований.

### Исследование термической устойчивости некоторых соединений класса $A^{III}B^V$ и германия и некоторые замечания по поводу поведения расплавленных полупроводников в предкристаллизационный период

Термическая устойчивость соединений определялась на основании измерения вязкости их в температурном интервале от точки плавления и выше. Результаты измерений для AlSb, GaSb, InSb и Ge показаны на рис. 1. Легко видеть, что для всех трех соединений, в отличие от германия, кривые вязкости с некоторых температур, разных для каждого из исследованных

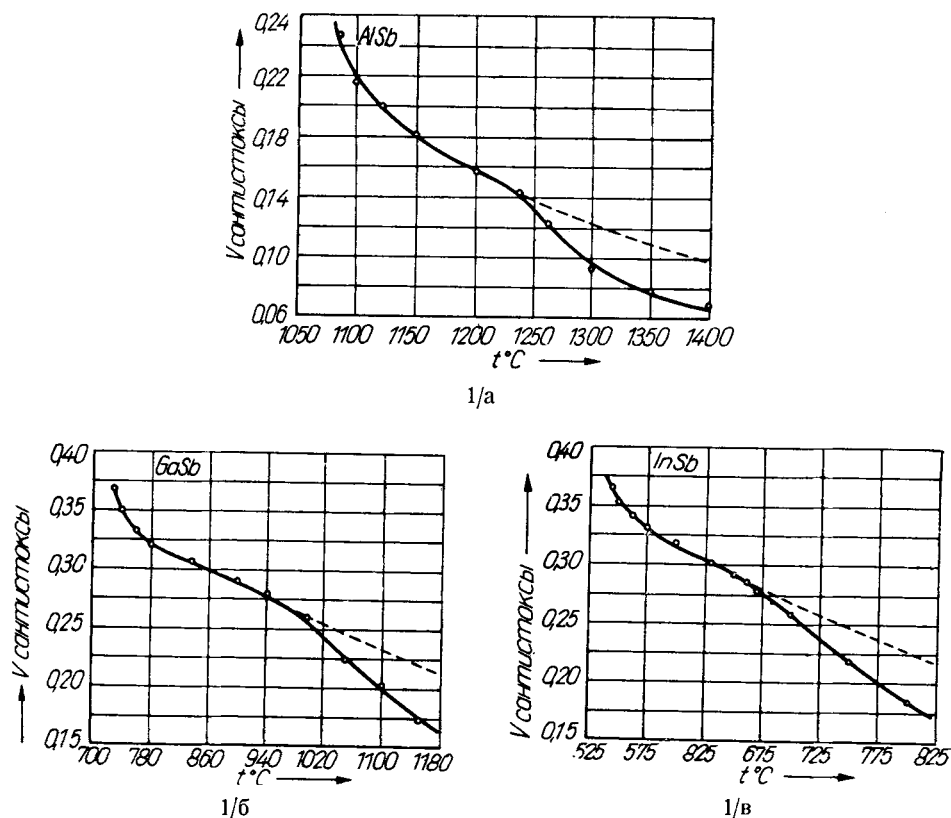


Рис. 1. Вязкость соединений AlSb, GaSb, InSb и Ge выше точки плавления

соединений, начинают значительно уклоняться от первоначального плавного хода. Эти результаты несомненно свидетельствуют о начинающейся при этих температурах значительной диссоциации соединений на составные элементы. Заметим для дальнейшего, что для InSb температура начала диссоциации лежит значительно ниже температуры плавления германия, для двух других соединений она — выше этой температуры, однако, незначительно.

Обратим далее внимание на то, что при температурах близких к точкам плавления соединений, т. е. в предкристаллизационный период, вязкость соединений и германия при охлаждении нарастает более резко, чем в области более высоких температур. Из хода кривых вязкости, используя уравнение свободной энергии вязкого течения :

$$F_{\text{вязк}} = RT \ln \frac{M \nu}{Nh}$$

можно построить кривые изменения свободной энергии процесса от температуры. Результаты показаны на рис. 2.

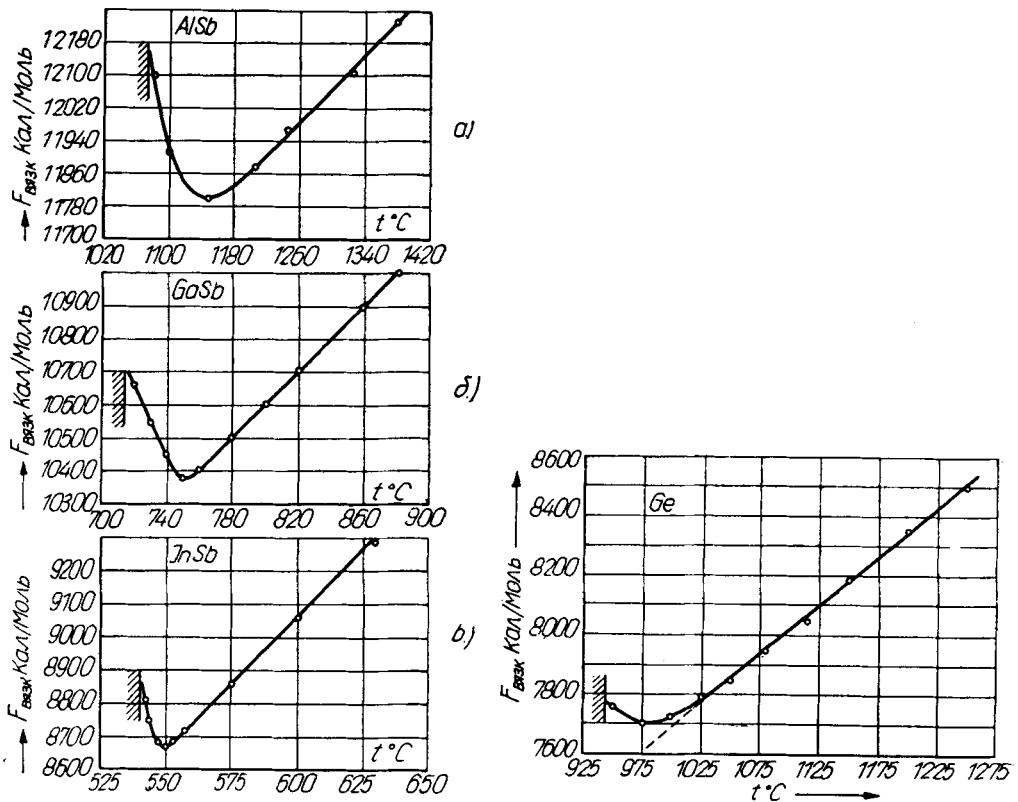


Рис. 2. Изменение свободной энергии вязкого течения с температурой

Обращает на себя внимание наличие минимума на этих кривых, за которым при понижении температуры свободная энергия возрастает. Минимум совпадает приблизительно с изломом на кривых вязкости. Это свидетельствует, как нам представляется, об определенном разрыхлении (расширении) жидкости, в связи с переходом ее в предкристаллизационную область и приближением элементов ее структуры к структуре будущего кристалла. Координационное число у жидких германия и кремния, и, вероятно, у жидких соединений класса  $A^{III}B^V$  близко к восьми, тогда как в кристаллическом состоянии составляет четыре.

Интересно отметить, что при переохлаждениях расплавов этих веществ подобных изменений не наблюдается.

Эти факты, как нам представляется, имеют непосредственное отношение к формированию структуры кристалла, образующегося из расплава, к кинетике процесса кристаллизации, и, возможно, могут явиться одним из объяснений возникновения дислокаций в процессе роста кристалла.

Если ход кривых изменения свободной энергии действительно связан с изменением координационного числа, то в предкристаллизационный период у исследованных полупроводников должна аномально изменяться также плотность. Измерения плотности этих веществ в интересующем нас температурном интервале позволили бы окончательно решить этот вопрос.

### **Условия и техника получения совершенных монокристаллов полупроводников**

Совершенный монокристалл является термодинамически наиболее устойчивой структурой твердого тела. Всякие отступления от совершенства связаны с увеличением свободной энергии кристалла, и означают нарушение нормальных расстояний и следовательно связей между атомами в решетке. Всякое нарушение связи между атомами означает возникновение частично свободных или полусвободных связей, а т. к. связь осуществляется электронами, то следовательно возникновение частично свободных или полусвободных электронов. Так как кристалл полупроводника осуществляет среду, в которой протекают электронные процессы, подобные происходящим в высоком вакууме электронной лампы, то всякое нарушение совершенства кристалла связано с возникновением помех протеканию этих процессов и следовательно с ухудшением работы материала в приборе.

Совершенный монокристалл является системой наиболее приближающейся к равновесной. Естественно, что условия роста такого кристалла должны быть соответствующими. Идеальный кристалл может вырастать, очевидно, только в условиях крайне медленного формирования. Отступления от равновесных условий роста будут тем больше, чем быстрее растет кристалл. Отступления от медленных скоростей роста должны приводить

к возникновению всякого рода структурных несовершенств в монокристалле в виде дислокаций, двойников и др., и в конечном счете к поликристалличности выращиваемого слитка.

Весьма совершенные по структуре кристаллы в настоящее время выращиваются в парообразной фазе в виде очень тонких нитей, сечения которых не превышают, правда, порядка нескольких микрон. Механическая прочность таких нитей, несущих только единичную дислокацию, приближается к теоретическому пределу. Для кремния были получены нити с прочностью  $400 \text{ кг/мм}^2$ , превышающей в несколько раз прочность хорошей стали.

Так как выращиваемый кристалл обладает геометрическим объемом, возникает вопрос об его однородности во всех точках объема. Неоднородность кристалла может быть вызвана, как неоднородностью распределения в нем примесей, так и неоднородностью распределения структурных нарушений. Локальное скопление примесей или структурных несовершенств в объеме монокристалла вызывает соответственные локальные нарушения происходящих в кристалле электронных процессов.

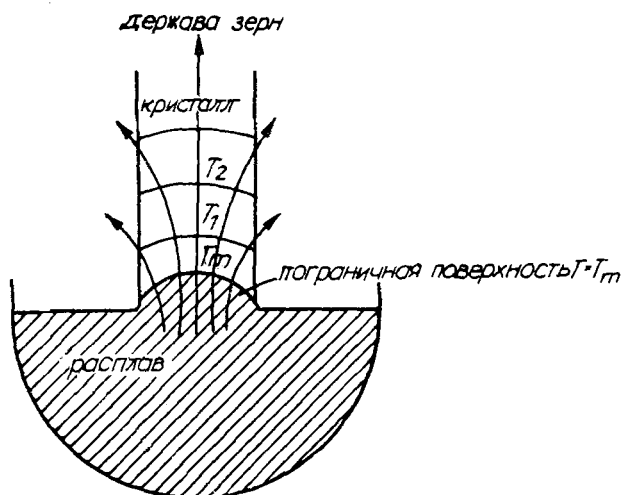


Рис. 3. Иллюстрация к форме границы раздела между кристаллом и расплавом

Одним из мероприятий, направленных на создание условий получения однородного монокристалла, является обеспечение плоской границы раздела между растущим кристаллом и расплавом.

В обычных условиях выращивания кристалла это условие, как правило, не выполняется.

Вследствие значительного отвода тепла в стороны (рис. 3), температура на поверхности кристалла в каком-нибудь горизонтальном сечении ниже, чем в центре кристалла (рис. 3). При остывании поверхностные слои

с меньшей температурой претерпевают меньшее сжатие, чем центральные части слитка. В слитке возникают термические напряжения. Пока кристалл находится в области температур, при которых возможны пластические деформации, это стремление проявляется в возникновении локальных

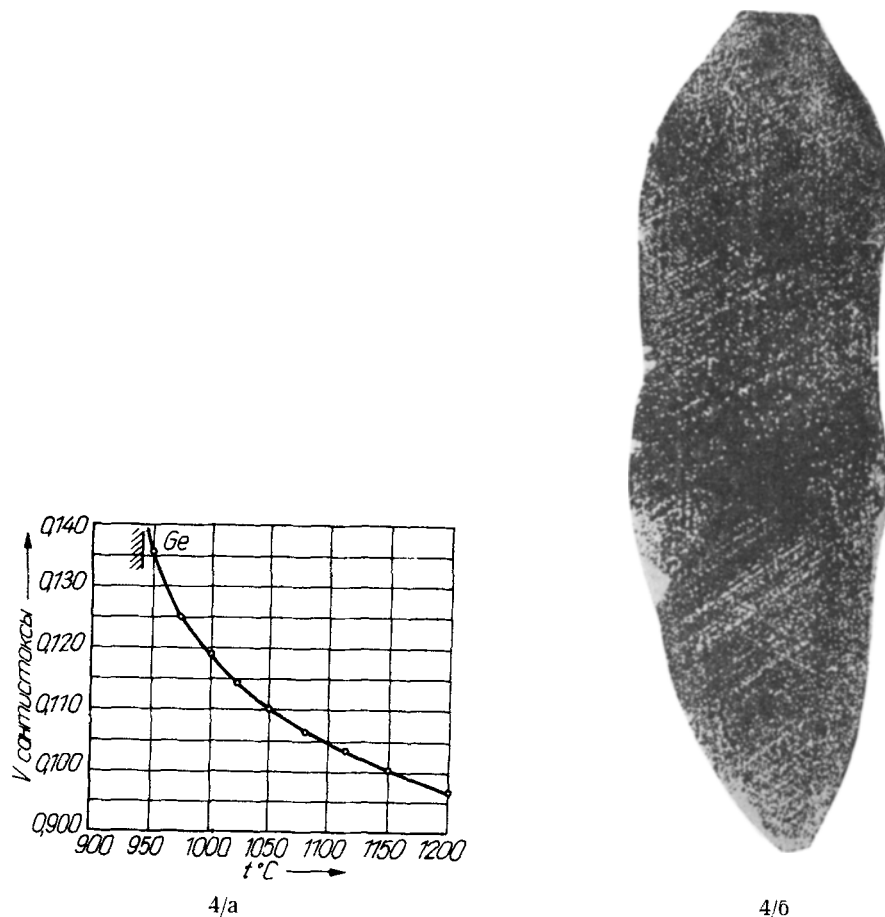
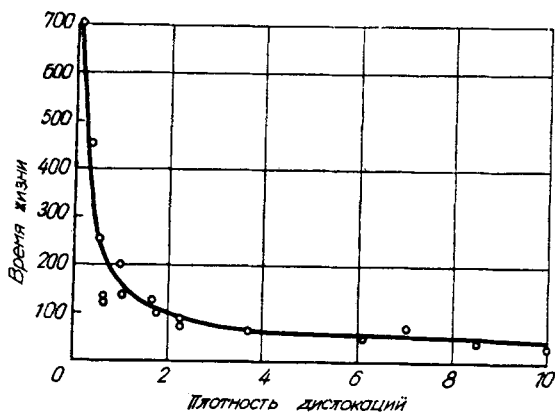


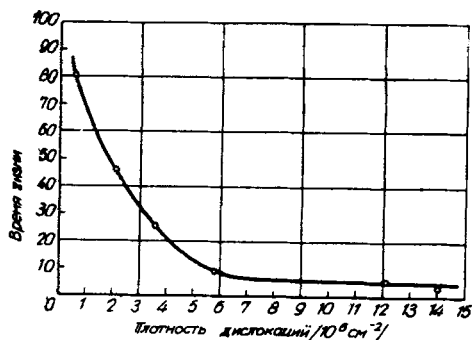
Рис. 4. Макрофотография слитка германия, иллюстрирующая неравномерное распределение дислокаций

пластических сдвигов. Последние вызывают возникновение дополнительных локальных нарушений (дислокаций) в кристалле. Эти нарушения распределяются неравномерно в кристалле, как указывает рис. 4. Средняя по высоте часть кристалла растет, по-видимому, в наиболее благоприятных условиях в смысле формы границы раздела расплав-кристалл, и она меньше всего поражена дефектами. Наиболее поражена дефектами верхняя и нижняя части кристалла, для которых граница раздела неблагоприятна. Особенно поражена дефектами поверхностная корка кристалла.

В современных установках стремятся создать условия, при которых наличие плоской границы обеспечивается автоматически в процессе роста кристалла в любом сечении. Это достигается созданием соответствующего температурного поля в области границы раздела и перемещением нагревателя и тигля относительно друг друга.



5/а



5/б

Рис. 5. Зависимость времени жизни неосновных носителей тока от плотности дислокаций в монокристаллах германия и кремния

Наличие плоской границы раздела полностью разрешает также проблему однородности кристалла по распределению примесей.

Крайне нежелательным являются всякие более или менее резкие нарушения скорости выращивания кристалла и температуры расплава. Результатом подобных нарушений является возникновение множества местных структурных несовершенств кристалла.

Поддержание постоянства скорости выращивания и температуры расплава является одним из важнейших условий в современных установках.

Одним из существенных недостатков, свойственных методу Чохральной

ского, является неравномерность распределения примесей вдоль длины слитка. Слиток получается более чистым от примесей в верхней части и более загрязнённым примесями в нижней части.

Исправление этого недостатка может быть осуществлено двумя путями. В американском варианте это достигается программным изменением скорости выращивания. Вначале, когда кристалл растёт более чистым, скорость увеличивают, создавая благоприятные условия для механического захвата оттесняемой кристаллом примеси. К концу выращивания скорость уменьшают, компенсируя тем самым больший захват примеси к концу процесса.

В нашем варианте создание однородности по длине слитка достигается непрерывным питанием расплава материалом того же состава, какой задан для выращиваемого монокристалла (4). В этом варианте отсутствует вынужденное изменение скорости выращивания, нежелательность которого обсуждалась выше.

Я рассмотрел только основные стороны современной техники выращивания совершенных монокристаллов полупроводников. Эта техника требует создания весьма совершенных металлургических установок с весьма точно работающими механизмами, обеспечивающими высокое постоянство скоростных и температурных факторов выращивания кристалла.

### **Структура и свойства монокристаллов**

Электрические свойства кристалла крайне чувствительны к содержанию в нём примесей. Поэтому неравномерное распределение или общее избыточное содержание примеси неблагоприятно для всех электрических свойств кристалла.

На структурные несовершенства реагируют не все, а только так называемые структурно-чувствительные характеристики кристалла. Особенно структурно-чувствительным свойством является время жизни неосновных носителей тока. Поэтому борьба за высокое время жизни неосновных носителей во всем объеме кристалла есть борьба за высокое совершенство кристалла. Структурно-чувствительными свойствами являются далее подвижность основных носителей, обратное напряжение, коэффициент усиления и некоторые другие.

Имеется достаточно большой экспериментальный материал, посвящённый вопросу связи структурных дефектов и электрических свойств монокристаллов.

Общая закономерность такова, что с повышением плотности нарушений (дислокаций) ухудшаются структурно-чувствительные характеристики кристалла. В особенности резко, как уже было отмечено, ухудшается время жизни. Это иллюстрируется рис. 5 из (5), на котором показано изме-



нение времени жизни для германия с высоким удельным сопротивлением, близким к собственному (30—40 омсм) и кремния с удельным сопротивлением порядка 40 омсм.

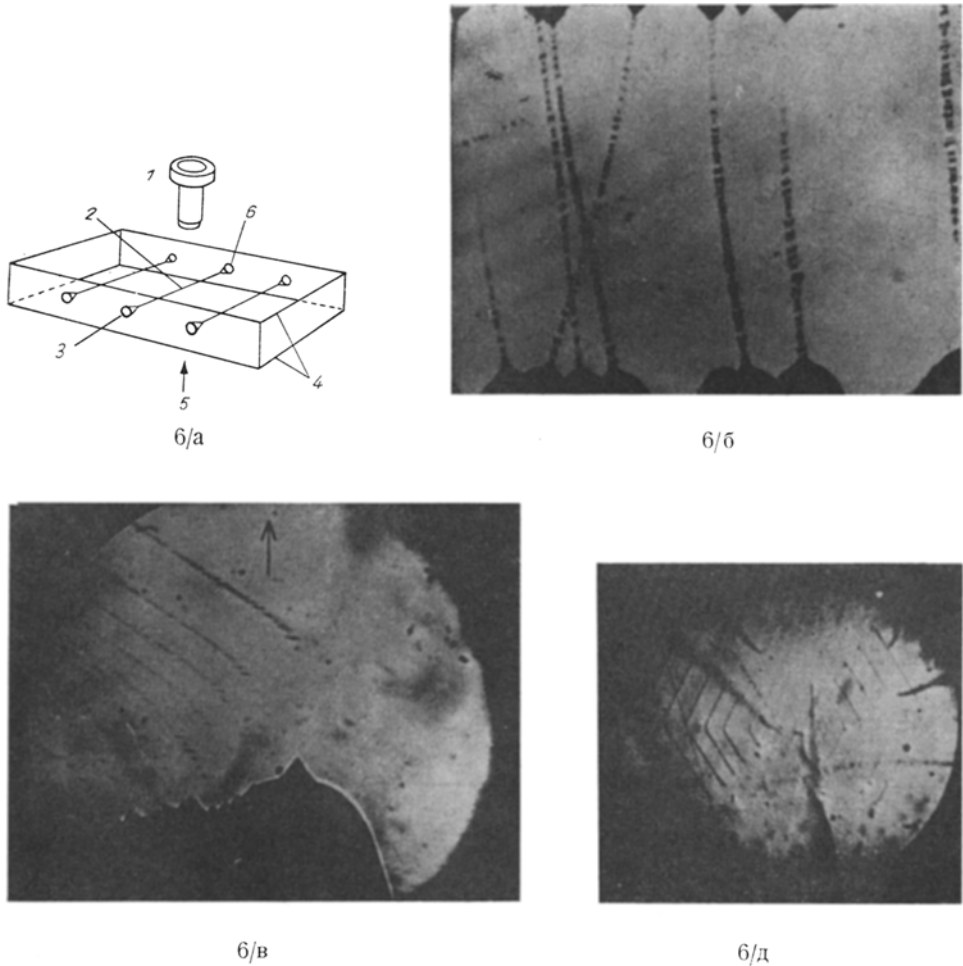


Рис. 6. Микрофотографии кремния, снятые в микроскопе с инфракрасным источником света

При плотности дислокаций порядка  $10^7/\text{см}^3$  время жизни для германия составляет 10 мксек, для  $5,10^4/\text{см}^3$  соответственно  $\sim 2000$  мксек. Для кремния при плотности  $10^7/\text{см}^3 \sim 4-5$  мксек, для  $5,10^5 \sim 80$  мксек.

Плотность дефектов в кристаллах кремния обычно больше чем в кристаллах германия. Это объясняется в первую очередь тем, что термические напряжения в кремнии должны быть значительно большими, чем в германии, из-за значительно большей теплоотдачи с поверхности.

Крайне интересной проблемой является взаимодействие примесей и структурных дефектов. Представляя области с избыточным электрическим зарядом, структурные дефекты являются местами, на которых легко могут собираться и по которым наиболее легко могут диффундировать ионизированные примеси.

Применяя исследование монокристаллов полупроводников в микроскопе с инфракрасным источником света, можно наблюдать, как это впервые удалось Дешу (6), распределение и форму дислокаций возникших в процессе роста кристалла или вызванных приложением внешних воздействий.

На микрофотографиях Деша отчетливо просматриваются линии, по которым диффундировала медь. Дислокации в общем следуют вдоль оси роста. Они берут начало на ямках травления на обеих поверхностях образца. Часто дислокации распространяются на всю длину кристалла.

Применение инфракрасного микроскопа в сочетании с другими методами исследования весьма целесообразно при изучении взаимодействия примесей с дислокациями.

Не следует ограничиваться при изучении структурных несовершенств в монокристаллах полупроводников объектами только этой специальной области. Крайне важные результаты приносят работы также с другими веществами, на первый взгляд имеющими только отдаленное отношение к полупроводникам.

Следует указать в этом отношении хотя бы на работу Джильмана и Джонсона (7), в которой были исследованы дислокации в кристаллах литий-фтор. Авторам удалось показать наличие как краевых, так и винтовых дислокаций в этих кристаллах, наблюдать перемещение дислокаций в процессе травления вследствие релаксации, различные формы ямок травления.

Эта область изучена далеко недостаточно и требует самого пристального внимания исследователя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Петров, В. М. Глазов (сдана в печать в Известия АН СССР).
2. Д. А. Петров, В. М. Глазов (сдана в печать в Доклады АН СССР).
3. Д. А. Петров, ЖФХ, 1956, № 1.
4. BILLIG: Some defects in crystals grown from the melt. I. Defects caused by thermal stresses. Proc. Roy. Soc. A. Vol. 235, p. 37. (1956).
5. DASH: Bull. Amer. Phys. Soc. Vol. 30—11. 1955.
6. GILMAN: Observations of Dislocation Glide and Climb in Lithium Fluoride Crystals. Journ. of Appl. Phys. Vol. 27. p. 1018—1022. (1956).

SOME PROBLEMS OF GROWTH, STRUCTURE AND PROPERTIES  
OF SEMICONDUCTOR MONOCRYSTALS

By

D. A. PETROV

S u m m a r y

Thermal stability of some  $A^{III}B^V$  type semiconducting alloys—AlSb, GaSb, InSb and Ge — is investigated by viscosity measurements in their molten phase. The corresponding free-energy-curves possess a minimum possibly indicating a change in the coordination-number, approaching in this manner the structure of the crystallized phase. Conditions of monocrystalline growth are given and based on it, a modified version of the Czochralski method is described. Finally the connection between some structure-sensitive properties of crystals and their homogeneity is discussed.